5. Iloczyn rozpuszczalności

Rozpuszczanie soli polega roztwarzaniu się ciała stałego w rozpuszczalniku. Przy czym jest możliwe, że po odparowaniu tego rozpuszczalnika, będzie możliwe odzyskanie ciała stałego w formie krystalitów. W przypadku iloczynu rozpuszczalności najczęściej rozpatrywanym rozpuszczalnikiem jest woda. Rozpuszczalność ciał stałych w ciekłym rozpuszczalniku jest wyrażana jako masa soli/100g_{H2O} (patrz podrozdział o krystalizacji).

a) Sole typu AB (np. AgCl, NaBr, NaCl, $CaSO_4$, itp.) rozpuszczają się wg równania:

$AB \overset{K_{so}}{\rightleftarrows} A^{n+} + B^{n-}$ W związku z tym można zapisać równanie na K_{so} (czyli iloczyn rozpuszczalności)

$$K_{so} = [A^{n+}] \cdot [B^{n-}]$$

W teorii układając równanie powinniśmy uwzględnić to, co było po lewej stronie równania, ale ponieważ AB to ciało stałe, to jego aktywność jest równa jedności. Stąd pomijamy ten element w równaniu na K_{so} – dzielenie przez jeden nic nie zmienia w równaniu.

Gdy taka sól ulega rozpuszczaniu w czystej wodzie (czyli takiej bez uprzedniej zawartości jonów), to ilość jonów obu rodzajów (A i B) w roztworze jest taka sama.

b) Sole typu A_2B albo AB_2

Obydwa przypadki można rozpatrywać w identyczny sposób:

$A_2B \overset{K_{so}}{\rightleftarrows} 2A^+ + B^{2-}$ albo $AB_2 \overset{K_{so}}{\rightleftarrows} A^{2+} + 2B^-$

$K_{so} = [A^+]^2 \cdot [B^{2-}]$ albo $K_{so} = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2$

Należy pamiętać o potęgach pojawiających się w równaniu na K_{so}. Tego typu potęgi zawsze towarzyszą tym elementom, przed którymi w równaniu pojawia się współczynnik stechiometryczny.

W takich przypadkach łatwo zauważyć, że rozpuszczanie soli A_2B albo AB_2 powoduje powstanie jonów w stosunkach (odpowiednio) 2:1 albo 1:2.

Stałe K_{so} można porównywać ze sobą, ale pod warunkiem, że budowa porównywanych soli jest identyczna. Nie można bezpośrednio porównywać iloczynów rozpuszczalności soli o budowie AB i A_2B, bo bardzo często prowadzi to do błędnych wniosków. W takich sytuacjach należy dla każdego przypadku wyznaczyć rozpuszczalność i wtedy możliwe jest już bezpośrednie porównywanie rozpuszczalności albo stężeń poszczególnych jonów.

Jakie są stężenia poszczególnych jonów w roztworach? W zależności od typu a) lub b)

a) Jeżeli wiemy, że z soli AB (np. AgCl) powstaje po równo jonów Ag^+ i Cl^-, to mając daną stałą $K_{soAgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ można dowiedzieć się, jakie będzie stężenie jonów nad osadem, w roztworze nasyconym. $K_{so} = [Ag^+][Cl^-]$ jeśli założymy, że rozpuszczalność r w tym przypadku będzie równa stężeniu $[Ag^+] = [Cl^-] = r$, to równanie można przekształcić do postaci: $K_{so} = r \cdot r$ Zatem, żeby wyznaczyć wartość r należy wyliczyć: $\sqrt{K_{so}} = r$ należy pamiętać, że tutaj r jest wyrażone w jednostkach tych samych co stężenie.

b) Analogicznie należy postępować w celu obliczenia rozpuszczalności w przypadku soli typu A_2B np. Ag_2CrO_4.

Tutaj $[Ag^+] = 2r$,a $[CrO_4^{2-}] = r$ Skoro $K_{so} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$ => $K_{so} = (2r)^2 \cdot r = 4r^3$

Mając daną stałą $K_{soAg2CrO4} = 1 \cdot 10^{-12}$ można wyznaczyć r.

$$r = \sqrt[3]{\frac{K_{so}}{4}}$$

Należy pamiętać, że stężenie jonów $[Ag^+]$ jest równe $2r$.
Pokazane powyżej przykłady mają pozwolić na umiejętne poradzenie sobie z takimi przypadkami, jak:
Np. $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$

<u>Efekt wspólnego jonu</u> dotyczy układów, w których w roztworze znajduje się pewna ilość takich samych jonów z jakich zbudowana jest sól, którą zamierzamy w danym roztworze rozpuścić. Wtedy można oczekiwać, że równowaga rozpuszczania soli np. AgCl:
$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$ jeśli w układzie jest nadmiar jonów Ag^+ lub Cl^-, to równowaga jest wówczas przesunięta w lewo, żeby usunąć nadmiar jonów z układu. Zacznie wytrącać się osad, gdy przekroczony jest iloczyn rozpuszczalności tej soli. Dokładniej to zjawisko jest wyjaśnione na Przykładzie 1.

Przykład 1.
Chcemy rozpuścić sól AgCl w roztworze 0,01M $AgNO_3$. Jakie będzie stężenie jonów Cl^- w końcowym roztworze? Czyli ile soli AgCl się może maksymalnie rozpuścić?
$K_{soAgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ => $K_{soAgCl} = [Ag^+][Cl^-]$
Ponieważ mamy daną pewną nadmiarową ilość $[Ag^+]$ równą 0,01 M, to można tą wartość podstawić do równania na K_{so}.
Wtedy: $1{,}7 \cdot 10^{-10} : 0{,}01 = [Cl^-]$ => $[Cl^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ M Czyli tylko taka ilość soli AgCl będzie mogła zostać rozpuszczona w tym układzie. Jest to znacznie mniej, niż rozpuszczalność AgCl w czystej wodzie: $\sqrt{K_{so}} = r$, gdzie $r = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ M.

<u>Efekt obcego jonu</u> dotyczy układu, w którym znajdują się obce jony (inne niż te, które wchodzą w skład soli). Wówczas na skutek zmian siły jonowej obserwujemy wzmożone rozpuszczanie soli trudno rozpuszczalnej w stosunku do czystej wody. Dzieje się tak na skutek znacznych zmian w sile jonowej układu (patrz -> siła jonowa, aktywności jonów). Dokładniej jest to przedstawione na poniższym przykładzie (Przykład 2):

Przykład 2.
Zał. W danym roztworze jest 0,01 M soli $NaNO_3$ i pewna ilość soli trudno rozpuszczalnej AgI. $K_{soAgI} = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$ => $[Ag^+] = [I^-] = 9{,}2 \cdot 10^{-9}$ M W tym przypadku stężenia Ag^+ i I^- są na tyle małe, że można je pominąć w liczeniu siły jonowej.
Liczymy siłę jonową roztworu: $I = 0{,}5 \cdot (0{,}01 \cdot (+1^2) + 0{,}01 \cdot (-1^2)) = 0{,}5 \cdot 0{,}01 = 0{,}005$
Policzmy współczynniki aktywności dla jonów Ag^+ oraz I^- : $f_{Ag+} = f_{I-}$ Korzystamy ze wzoru:

$$-\log(f_i) = \frac{0{,}5 \cdot (z_i^2) \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$-\log(f_{Ag+}) = \frac{0{,}5 \cdot (1^2) \cdot \sqrt{0{,}005}}{1 + \sqrt{0{,}005}}$$

$f_{Ag+} = 0{,}93$ => $a_{Ag+} = [Ag^+]\cdot f_{Ag+} = 9{,}2\cdot 10^{-9}\cdot 0{,}93 = 8{,}3\cdot 10^{-9}$
Jeśli spojrzymy na iloczyn rozpuszczalności jako na iloczyn aktywności, to można łatwo zauważyć, że maksymalna możliwa aktywność jonów Ag^+ wynosi właśnie $9{,}2\cdot 10^{-9}$. Skoro tak, to porównajmy $8{,}3\cdot 10^{-9}$ i $9{,}2\cdot 10^{-9}$. Wartość $9{,}2\cdot 10^{-9}$ jest większa. Okazuje się, że współczynnik aktywności f jonów Ag^+ ze względu na wzrost siły jonowej (wywołanej dodatkiem obcych jonów) staje się mniejszy od 1.[1] Skoro teoretyczna aktywność jonów Ag^+ wyliczona na podstawie posiadanych danych jest mniejsza od aktywności jonów Ag^+ wynikającej z iloczynu rozpuszczalności, to można śmiało powiedzieć, że sól AgI będzie się lepiej rozpuszczała w obecności obcych jonów niż w czystej wodzie. Proszę zauważyć, że żeby uzyskać wartość aktywności jonów na poziomie $9{,}2\cdot 10^{-9}$ należy rozpuścić sól w ilości: $9{,}2\cdot 10^{-9} : 0{,}93 = 9{,}89\cdot 10^{-9}$, co jest wartością większą od $9{,}2\cdot 10^{-9}$ i jest ostatecznym dowodem na wzrost rozpuszczalności soli AgI w obecności obcych jonów.

Jeśli chodzi o sole dobrze rozpuszczalne, to można zaliczyć do nich m.in. te, w których anionem jest jon NO_3^- lub kation to: Na^+ lub K^+.

Niekiedy w obliczeniach bardzo pomocny jest tzw. iloczyn jonowy I_j. Wzór na iloczyn jonowy jest dokładnie taki sam jak na K_{so} danej soli z tą tylko różnicą, że do wzoru na I_j podstawiamy rzeczywiste wartości $[A^+]$ oraz $[B^-]$. Pozwala to na bezpośrednie porównywanie otrzymanej wartości z K_{so}. Na tej podstawie możemy stwierdzić, czy osad w danym przypadku będzie widoczny:
Jeżeli $I_j > K_{so}$, to oznacza, że iloczyn jonowy przekroczył iloczyn rozpuszczalności, czyli w układzie stężenie jonów początkowe jest za duże, w stosunku do tego na co pozwala iloczyn rozpuszczalności. Z tego wynika, że układ będzie dążył do równowagi i z tego względu **wytrąci się osad**.
Jeżeli $I_j = K_{so}$, to mamy do czynienia z roztworem nasyconym. Tutaj nie będzie osadu, ale też nie da się więcej rozpuścić soli.
Jeżeli $I_j < K_{so}$, to stężenie jonów w układzie jest zbyt małe i osad nie będzie mógł się wytrącić. Będziemy mogli jeszcze pewną ilość soli rozpuścić.

Zadanie 5.1
Oblicz rozpuszczalność wodorotlenku chromu w czystej wodzie.
$K_{soCr(OH)3} = 6{,}31\cdot 10^{-31}$ $M_{Cr(OH)3} = 103$ g/mol
Podpowiedź: $K_{so} = 27r^4$
Odp. $r = 1{,}24\cdot 10^{-8}$ M, czyli $1{,}28\cdot 10^{-7}$ g w 100 g_{H2O}

Zadanie 5.2
Oblicz jakie będzie pH nasyconego roztworu $Mg(OH)_2$. $K_{soMg(OH)2} = 1{,}26\cdot 10^{-11}$
Odp. pH = 10,47

[1] Wartość f=1 możemy przypisać takim układom, które są znacznie rozcieńczone. W ten sposób mamy pewność, że jon jest otoczony przez odpowiednią ilość cząsteczek wody.

Zadanie 5.3

Oblicz maksymalną rozpuszczalność $PbCl_2$ w roztworze zawierającym $[Pb^{2+}]$ = 0,05M. $K_{soPbCl2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$

Odp. Maksymalnie można rozpuścić 0,018 mola tej soli na 1dm^3.

Zadanie 5.4

Porównaj rozpuszczalność soli $PbCO_3$ i $PbCl_2$. Oblicz, w którym z roztworów nasyconych danych soli będzie większe stężenie jonów Pb^{2+}. $K_{soPbCl2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ $K_{soPbCO3} = 3,31 \cdot 10^{-14}$

Odp. $[Pb^{2+}]$ w roztworze soli $PbCl_2$ jest równe 0,016 M, a w roztworze $PbCO_3$ wynosi $1,82 \cdot 10^{-7}$ M. Stąd można stwierdzić, że $PbCl_2$ rozpuszcza się znacznie lepiej niż $PbCO_3$.

Zadanie 5.5

Zmieszano równe objętości 0,001M $AgNO_3$ oraz 0,05 M Na_2CrO_4. Oblicz, czy w tych warunkach będzie możliwe uzyskanie osadu Ag_2CrO_4? $K_{soAg2CrO4} = 2 \cdot 10^{-12}$

Odp. Tak, wytrąci się osad, bo iloczyn jonowy wynosi $6,25 \cdot 10^{-9}$ M, więc iloczyn rozpuszczalności zostanie przekroczony.

Zadanie 5.6

Zmieszano 200 ml 0,01 M $CaNO_3$ oraz 50 ml 0,02 M Na_2CO_3. Oblicz czy wytrąci się osad? $pK_{soCaNO3} = 7,92$

Odp. Tak, osad wytrąci się, bo iloczyn jonowy jest równy $3,2 \cdot 10^{-5}$ M i jest większy od K_{so}.

Zadanie 5.7

Mamy do dyspozycji: roztwór nasycony soli $PbCrO_4$ oraz 0,1 M roztwór NaCl. Czy mieszając te roztwory jest możliwe uzyskanie osadu $PbCl_2$? $K_{soPbCrO4} = 1,59 \cdot 10^{-14}$ $K_{soPbCl2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$

Odp. Nie, ponieważ iloczyn jonowy w tym przypadku nie będzie przekroczony.